

(51)

Int: Cl. 2:

C 01 G 49/08

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 42 383 A 1

# Offenlegungsschrift 26 42 383

(11)

Aktenzeichen: P 26 42 383.6

(21)

Anmeldetag: 21. 9. 76

(22)

Offenlegungstag: 31. 3. 77

(43)

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

25. 9. 75 Kanada 236356 —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung feiner Magnetit-Teilchen

(71)

Anmelder: Sherritt Gordon Mines Ltd., Toronto, Ontario (Kanada)

(74)

Vertreter: Louis, D., Dr.; Pöhlau, C., Dipl.-Phys.; Lohrentz, F., Dipl.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 8500 Nürnberg u. 8130 Starnberg

(72)

Erfinder: Kunda, Wasyl, Fort Saskatchewan; Rudyk, Boris, Edmonton;  
Alberta (Kanada)

DT 26 42 383 A 1

**BEST AVAILABLE COPY**Patentansprüche.

1. Verfahren zur Erzeugung fein verteilter Magnetit-Teilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen herstellt, die Eisen(II)-, Eisen(III)-Ionen und freies Ammoniak enthalten, diese in solchen Mengen vermischt, daß alle freie Säure neutralisiert wird, die Temperatur des Gemisches auf mindestens etwa 50°C hält, die Bildung fein verteilter Teilchen bewirkt und die magnetischen Teilchen gewinnt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen im Bereich von etwa 3 : 1 zu etwa 1 : 2 gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen in diesen Lösungen im Bereich von etwa 3 : 1 zu etwa 1 : 1 gehalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen in diesen Lösungen im Bereich von etwa 2 : 1 zu etwa 1 : 1 gehalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Eisen in diesen Lösungen im Bereich von etwa

BEST AVAILABLE COPY

10 bis etwa 30 g/Liter gehalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in den Lösungen auf einen Bereich von 100 bis etwa 150°C eingestellt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Gemisch ein oberflächenaktives Mittel verwendet wird.

8. Verfahren zur Erzeugung fein verteilter Magnetit-Teilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Brei durch Vereinigung von Lösungen zwei- und dreiwertigen Eisens in einem sauren Medium und einer ausreichenden Menge Ammoniak herstellt, den pH-Wert der Flüssigkeit des Breies auf den eines Eisensalzes einstellt, das bei der Umsetzung dieses Eisens und der Säure entsteht, die Temperatur des Breies bei mindestens 50°C hält, die Bildung von fein verteilten Magnetit-Teilchen bewirkt und diese gewinnt.

9. Verfahren zur Erzeugung fein verteilter Magnetit-Teilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man a) eine Ausgangslösung, die Eisen(III)-Ionen und Eisen(II)-Ionen in einem sauren Medium enthält, und b) eine Lösung von Ammoniak herstellt, die Lösung a) einer solchen Menge der Lösung b) zusetzt, daß alle freie Säure im entstandenen Brei neutralisiert wird, den Brei bei mindestens etwa 50°C hält, die Bildung fein verteilter Magnetit-Teilchen bewirkt und diese gewinnt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung a) in die Lösung b) eingesprüht wird.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen im sauren Medium im Bereich von etwa 3 : 1 bis etwa 1 : 2 gehalten wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen im sauren Medium im Bereich von etwa 3 : 1 zu etwa 1 : 1 gehalten wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen im sauren Medium im Bereich von etwa 2 : zu etwa 1 : 1 gehalten wird.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Eisen im sauren Medium etwa 10 bis 30 g/Liter beträgt.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im sauren Medium bei etwa 100 bis etwa 150°C gehalten wird.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Brei ein oberflächenaktives Mittel verwendet wird, wie Goulac, Dextrin, Orzan, Tween 60, EMA-1103 Span 85 oder Aerosol C-61.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß im sauren Medium als Säure Schwefelsäure verwendet wird und der pH-Wert des Breies mindestens etwa 5,4 beträgt.

## Verfahren zur Herstellung feiner Magnetit-Teilchen.

Die Herstellung von Magnetit-Teilchen aus Eisenpulver durch partielle Oxidation oder aus Hämatit-Teilchen durch partielle Reduktion ist bekannt. Die auf diese Weise erzeugten Magnetit-Teilchen sind aber für eine Verwendung in magnetischen Tinten zu grob und müssen pulverisiert werden. Hierzu wird gewöhnlich eine Naßmahlung in einer Kugelmühle eingeschaltet. Diese muß sich aber über einen sehr langen Zeitraum, wie 1000 Stunden, erstrecken, um den Feinheitsgrad der Teilchen so weit herabzusetzen, daß sie für magnetische Tinten geeignet sind. Wegen der

überlangen Mahlungszeiten sind jedoch die Kosten für die Vermahlung beträchtlich; sie machen regelmäßig einen wesentlichen Teil der Gesamt-Erzeugungskosten der Magnetit-Teilchen aus.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, nach welchem kugelige Magnetit-Teilchen ohne eine Vermahlung erzeugt werden können, die sich für eine Verwendung bei der Herstellung magnetischer Tinten und Bänder eignen.

Ein anderer Gegenstand ist ein Verfahren, nach welchem die Größe der magnetischen Teilchen mit Hilfe einfacher und billiger Mittel in den Bereich von 200 bis 500 Å gebracht werden kann.

Diese und andere Ziele lassen sich mit einem Verfahren verwirklichen, das folgende Schritte umfasst: Herstellung von Lösungen, die Eisen(II)-, Eisen(III)-Ionen und freies Ammoniak enthalten, Vermischen dieser Lösungen in Mengen, die zur Neutralisierung freier Säuren nötig sind, Einstellung der Temperatur des Gemisches auf mindestens 50°C, um eine Reaktion einzuleiten, die zur Bildung fein verteilter Magnetit-Teilchen führt, und Gewinnung der Magnetit-Teilchen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend mit Bezug auf die Zeichnungen beschrieben, von welchen

Figur 1 ein Kurvenbild, das die Auswirkung der Vermischungsfolge von Ammoniak und wässrigen Lösungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-sulfat auf die Absitzgeschwindigkeit des aus dem gebildeten Brei ausgefällten

Magnetits und

Figur 2 ein Kurvenbild, das die Auswirkung des Molverhältnisses  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  auf die Absatzgeschwindigkeit des Magnetits aus einem Brei von Eisen(II)-hydroxid und Ammoniak, dem eine wässrige Lösung von Eisen(III)-sulfat zugegeben wurde, zeigen, darstellen.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren werden Lösungen benötigt, die freies Ammoniak und gelöste Salze von zwei- und dreiwertigem Eisen enthalten. Hierfür werden üblicher Weise drei getrennte Lösungen hergestellt: eine Lösung von Eisen(II)-Ionen (der Kürze wegen als Lösung 1 bezeichnet), eine Lösung von Eisen(III)-Ionen (Lösung 2) und eine Lösung von freiem Ammoniak (Lösung 3). Die Lösungen (1) und (2) können aus einer Verbindung von Eisen und einer (oder mehreren) üblichen Säure(n) hergeleitet sein, in welcher (welchen) das Eisen löslich ist. Die Säure kann beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure sein.

Der erste Schritt des Verfahrens besteht im Vermischen der Lösungen (1), (2) und (3) in solchen Mengen, daß die gesamten freien Säuren in den Lösungen (1) und (2) durch das freie Ammoniak in der Lösung (3) neutralisiert werden. Darüber hinaus ist zu empfehlen, die Lösungen (1) und (2) in einem Verhältnis zu kombinieren, daß das Molverhältnis Eisen(III) : Eisen(II) im Endgemisch sich im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 2 bewegt. In gleicher Weise zu empfehlen ist, Lösungen (1),



(2) und (3) so einzusetzen, daß die Konzentration des löslichen Eisens im Gemisch zwischen 10 und 30 g/Liter liegt.

Die am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung der richtigen Menge an der Lösung (3), die zur Neutralisierung der gesamten freien Säuren den Lösungen (1) und (2) zugegeben werden muß, besteht in der Überwachung des anfallenden Gemisches. Eine Neutralisierung aller freien Säuren tritt ein, wenn der pH-Wert des Gemisches gleich oder größer ist als der pH-Wert der Eisensalzlösung, die bei der Umsetzung von Eisen und Säure in den Lösungen (1) und (2) entsteht. Ist beispielsweise die Säure in den Lösungen (1) und (2) Schwefelsäure, dann gibt man von Lösung (3) soviel hinzu, daß der pH-Wert auf mindestens 5,4 ansteigt; dies ist der pH-Wert einer Eisensulfatlösung. Ist die Säure Essigsäure, dann setzt man Lösung (3) in solcher Menge zu, daß sich der pH-Wert auf den einer Eisenacetatlösung erhöht. In den Fällen, in denen die Art des Eisensalzes in den Lösungen (1) und (2) unbekannt ist, weil z.B. die Zusammensetzung der Säuren in den Lösungen (1) und (2) unbestimmt ist, wählt man eine solche Menge an Lösung (3) neben Lösung (1) und (2), daß ein pH-Wert von etwa 7 erreicht wird. Es ist möglich, den pH-Wert noch stärker zu erhöhen; eine solche Maßnahme verbietet sich jedoch, weil zusätzliche Kosten für die Behandlung einer größeren Menge basischen Gemisches entstehen und wegen der Neigung des im Gemisch entstandenen Magnetits, zu Eisenhydroxid zu oxidieren.

Wie bereits erwähnt, wird in dem Gemisch aus den Lösungen (1),

(2) und (3) vorzugsweise ein Molverhältnis von  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  im Bereich von 3 : 1 und 1 : 2 eingestellt. Befindet sich das Molverhältnis ausserhalb dieses Bereichs, dann entstehen unerwünscht große Mengen an Eisenhydroxid, die zu einer Verminderung der magnetischen Eigenschaften des Verfahrens-Endprodukts führen. Man erhält bevorzugte Absatzgeschwindigkeiten von Magnetit, wenn das erwähnte Verhältnis zwischen 3 : 1 und 1 : 1 liegt; die magnetischen Eigenschaften des Magnetits sind bei einem Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 1 am besten.

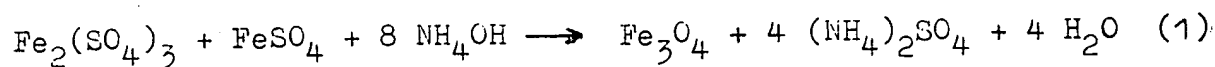
Ganz allgemein zeigt die Gesamtkonzentration von Eisen im Gemisch keinerlei Auswirkung auf die Bildung von Magnetit. Jedoch begünstigt eine Konzentration von Eisen unterhalb etwa 30 g/Liter die Bildung eines feineren Magnetit-Produkts mehr als eine höhere Eisenkonzentration. Da ein feineres Produkt durchwegs brauchbarer ist als ein gröberes Produkt, wird eine Konzentration an Eisen unterhalb 30 g/Liter vorgezogen.

Die Reihenfolge der Vermischung der Lösungen (1), (2) und (3) hat eine beträchtliche Auswirkung auf die Menge des nach dem vorliegenden Verfahren erzeugten Magnetits. Das Vermischen der Eisen(II)-Lösung (1) mit der Eisen(III)-Lösung (2) und die Zugabe dieses Gemisches zur Ammoniak-Lösung (3) bewirkt eine sofortige Reaktion, bei der praktisch das gesamte, im Gemisch oder Brei vorhandene Eisen in Magnetit übergeht. Eine noch schnellere und vollständige Umwandlung des löslichen Eisens in Magnetit tritt ein, wenn das Eisen (II)-Eisen(III)-Gemisch in die ammoniakalische Lösung (3) eingesprüht wird.

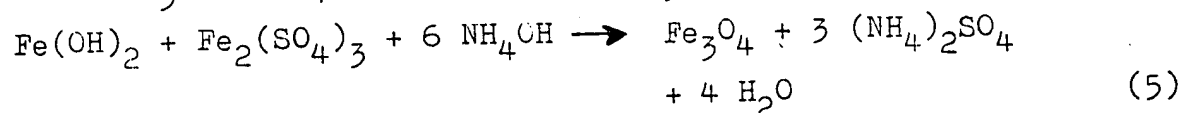
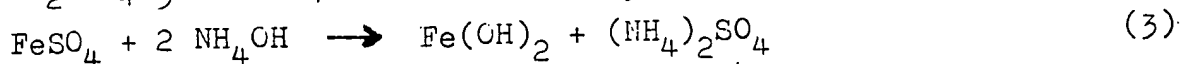
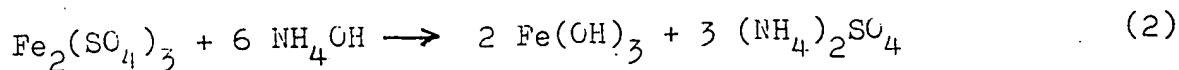
Der Zusatz der ammoniakalischen Lösung (3) zu einer Eisen(II)-Eisen(III)-Lösung (1), (2) bewirkt zunächst die Ausfällung von braunem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , danach die Ausfällung von grünem  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  und schließlich von Magnetit. Die Umwandlung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in Magnetit ist jedoch unvollständig. Der Zusatz von Eisen(II)-Lösung (1) zur ammoniakalischen Lösung (3) und danach die Zugabe der Eisen(III)-Lösung (2) zu der erhaltenen ammoniakalischen Eisen(II)-Lösung (1), (3) führt zunächst zur Ausfällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  und anschließend zur Ausfällung von Magnetit; aber auch jetzt ist die Umwandlung zu Magnetit unvollständig. In gleicher Weise ergibt der Zusatz der Eisen(II)-Lösung (1) zu einer kombinierten Lösung (2), (3) eine unvollständige Umwandlung von löslichem Eisen in Magnetit.

Die Temperatur des Gemisches oder Breies nach der Vereinigung der Lösungen (1), (2) und (3) wird bei mindestens  $50^\circ\text{C}$ , vorzugsweise im Bereich von etwa 100 bis  $150^\circ\text{C}$  gehalten. Hält man die Temperatur an der oberen Grenze dieses Bereichs, dann fällt ein Magnetit-Endprodukt von größerer Dichte und kleinerer Oberfläche als bei niedrigerer Temperatur an.

Der vermutliche Reaktionsablauf (bei dem die Lösungen (1) und (2) Schwefelsäure enthalten) geht wie folgt vor sich:



Neben dieser Reaktion finden noch Seitenreaktionen statt, wie angenommen wird, und zwar:



Diese Gleichungen zeigen klar, daß Ammoniak zur Fällung von Magnetit notwendig ist. Die kleinste Menge des erforderlichen Ammoniaks ist das stöchiometrische Äquivalent zur Menge des Sulfatschwefels in der vereinigten Lösung. So werden 2 Mol Ammoniak für jedes vorhandene Mol Sulfatschwefel benötigt. Lösungen von Eisen(III)- und Eisen(II)-Sulfat erfordern daher 3 und 2 Mol Ammoniak je Mol Eisen. Zusätzlich müssen 2 Mol Ammoniak für jedes Mol freie Schwefelsäure, das in der vereinigten Lösung vorhanden ist, vorgesehen werden. Wie bereits erwähnt, ist die beste Methode zur Sicherung des Vorhandenseins einer ausreichenden Menge an Ammoniak im Gemisch oder Brei aus der Vereinigung der drei Lösungen die Überwachung seines pH-Wertes. Beträgt dieser 5,4 oder mehr, braucht zusätzliches Ammoniak nicht mehr zugegeben zu werden.

Grundsätzlich ergibt eine Bewegung des Gemisches ein feineres Produkt. Daher kann die Größe des Endprodukts bis zu einem gewissen Ausmaß durch die Intensität, mit der das Gemisch während der Reaktion gerührt wird, gesteuert werden.

Verschiedene sogenannte "oberflächenaktive Agentien" kann man dem Gemisch zugeben, um die Gestalt und Größe der ausgefällten

Magnetit-Teilchen zu beeinflussen. Hierfür geeignete Agentien sind unter den Warenzeichen Goulac, Dextrin, Orzan, Tween 60, EMA-1103, Spa 85 und Aerosol C-61 erhältlich. In der Regel reicht eine Konzentration von etwa 0,5 g/Liter von diesem Agens im Gemisch aus, um diesen Zweck zu erfüllen.

Nach der Vervollständigung der Reaktion können die Magnetit-Teilchen aus der Flüssigkeit durch Filtration abgetrennt und mit üblichen Mitteln getrocknet werden. Während des Trocknens agglomerieren die Teilchen in der Regel; die Agglomerate lassen sich aber in den meisten Fällen mühelos zerkleinern. Werden z. B. die Teilchen mit Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet, dann agglomerieren sie zu sehr bröckeligen Klumpen, die aber durch Vermahlen leicht zerkleinert werden können. Wäscht man die Teilchen mit Aceton und trocknet man im Vakuum, dann agglomerieren sie zu einem weichen Produkt, das sich ebenfalls ohne Schwierigkeiten zerkleinern läßt.

Die erhaltenen Magnetit-Teilchen haben durchwegs eine kugelige Gestalt und einen Größenbereich von etwa 200 bis 500 Å. Zuweilen sind sie durch Eisenhydroxid verunreinigt, das durch eine Hitzebehandlung in neutraler Atmosphäre in Magnetit umgewandelt werden kann.

#### Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Wirkung, welche die Reihenfolge der Vermischung der Eisen(II)-Lösung (1), der Eisen(III)-Lösung (2)

und der ammoniakalischen Lösung (3) auf die Absitzgeschwindigkeit des gefällten Magnetits ausübt. Proben solcher Lösungen wurden in verschiedenen Reihenfolgen vermischt, um eine Anzahl von Chargen herzustellen, von denen eine jede ein Volumen von 700 ml besaß und 10 g/Liter Eisen enthielt. Die Molverhältnisse von  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  und Ammoniak in den Chargen betrugen:  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++} = 2 : 1$  und  $\text{NH}_3/\text{Fe}_{\text{Ges.}} = 4 : 1$ . Zu einigen Chargen wurden 0,5 g/Liter oberflächenaktives Mittel (EMA-1103), zu anderen nichts hinzugesetzt. Die Chargen wurden jeweils auf einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  über eine Stunde gehalten.

Figur 1 zeigt die Wirkung der Vermischungsfolge auf die Absitzgeschwindigkeit des gefällten Magnetits. Die Figur zeigt klar, daß die Absitzgeschwindigkeit am geringsten ist, wenn die Lösungen (1) und (2) der Lösung (3) zugesetzt, und am größten ist, wenn die Lösung (1) einem Gemisch aus den Lösungen (2) und (3) zugegeben werden. Es wird angenommen, daß das feste Produkt aus der ersten Mischfolge langsamer absitzt, als das aus der zweiten Reihenfolge, weil das Produkt der ersten Mischfolge ersichtlich feiner als das Produkt der zweiten Reihenfolge ist. Da ein feineres Produkt den Vorrang besitzt, wird auch die erste Mischfolge bevorzugt.

#### Beispiel 2

Dieses Beispiel erläutert die Auswirkung des Molverhältnisses von  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  auf die Absitzgeschwindigkeit des gefällten Magnetits.

2042300

- 18 -  
74

Proben von 700 ml wurden durch Zugabe verschiedener Mengen einer Eisen(III)-Ionen enthaltenden Lösung zu einer Lösung von freiem Ammoniak und Eisen(II)-Ionen hergestellt. Die Gesamtkonzentration an Eisen in den Proben war angenähert 10 g/Liter, das Molverhältnis  $\text{NH}_3 / \text{Fe}_{\text{Ges.}}$  betrug 4. Zu einigen Proben wurde ein oberflächenaktives Mittel gegeben.

Die Proben wurden eine Zeit lang bei 50°C gehalten. Die Absitzgeschwindigkeit des Magnetits in den Proben wurde durch periodische Messungen der Höhe der Zone aus der klaren Lösung oberhalb des dunklen magnetithaltigen Breies ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Figur 2.

Aus Figur 2 geht eindeutig hervor, daß die schnellste Absitzgeschwindigkeit bei einem Verhältnis  $\text{Fe}^{+++} / \text{Fe}^{++}$  von 3 : 1 und die langsamste bei einem Verhältnis von 1 : 1 auftritt. Die langsame Absitzgeschwindigkeit ist vermutlich auf die Gegenwart von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zurückzuführen. Die Magnetit-Teilchen, die aus Proben gefällt wurden, die ein oberflächenaktives Mittel enthielten, setzten sich langsamer ab und zeigten so, daß sie wahrscheinlich etwas feiner waren als die Teilchen, die in Proben ohne oberflächenaktives Mittel ausfielen.

Das Magnetit-Produkt wurde in Hinsicht auf seine magnetischen Eigenschaften überprüft; es ergab sich, daß ein Magnetit mit den besten magnetischen Eigenschaften erhalten wird, wenn sich das Verhältnis  $\text{Fe}^{+++} / \text{Fe}^{++}$  im Bereich von 2 : 1 zu 1 : 1 bewegt.

15  
Leerseite



Auswirkung des Molverhältnisses von  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$   
auf das Absitzen von Magnetit (1) in Abwesenheit  
und (2) in Gegenwart eines oberflächenaktiven  
Mittels (EMA-1103).

Bedingungen:  $50^{\circ}\text{C}$ ; 10 g/Liter Eisen; Molverhältnis  
 $\text{NH}_3/\text{Fe} = 4$ ;  
Methode: c); Charge von 700 ml im Kolben.

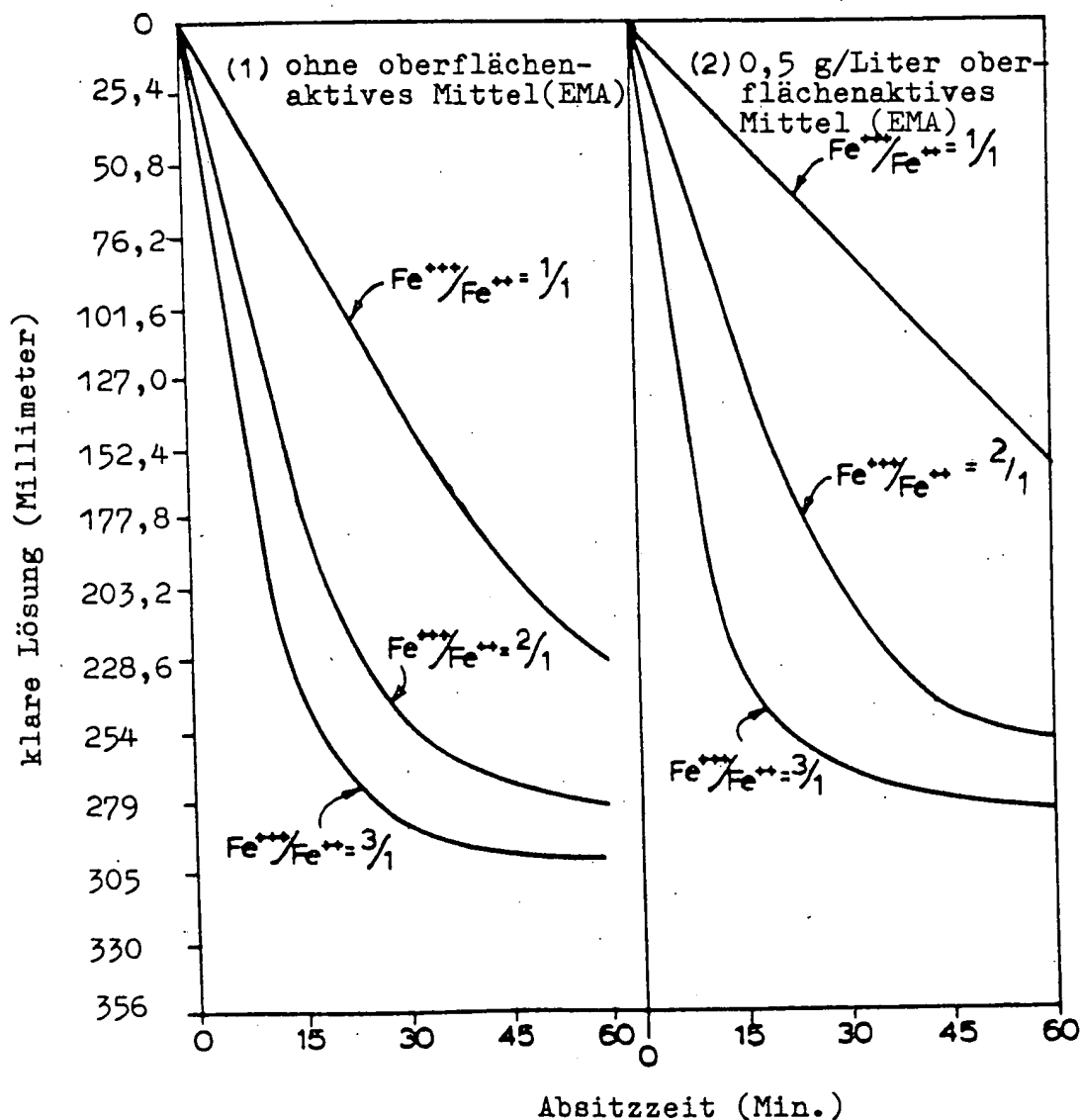


FIG. 2

- 17 -

Auswirkung der Art der Magnetitfällung  
auf das Absitzen:

Bedingungen: 50°C; 10 g/Liter Eisen; kein oder 0,5 g/Liter  
oberflächenaktives Mittel;  
Molverhältnis  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++} = 2/1$ ;  
Molverhältnis  $\text{NH}_3/\text{Fe} = 4/1$ ;  
Chargen von 700 ml im Kolben.

Art der Vermischung der Lösungen:

- Zugabe von  $\text{NH}_3$  zum Gemisch der Lösungen von  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$
- Zugabe der Lösungen von  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  zur Lösung von  $\text{NH}_3$
- Zugabe der Lösung von  $\text{Fe}^{+++}$  zum Gemisch der Lösungen von  $\text{Fe}^{++}/\text{NH}_3$
- Zugabe der Lösung von  $\text{Fe}^{++}$  zum Gemisch der Lösungen von  $\text{Fe}^{+++}/\text{NH}_3$

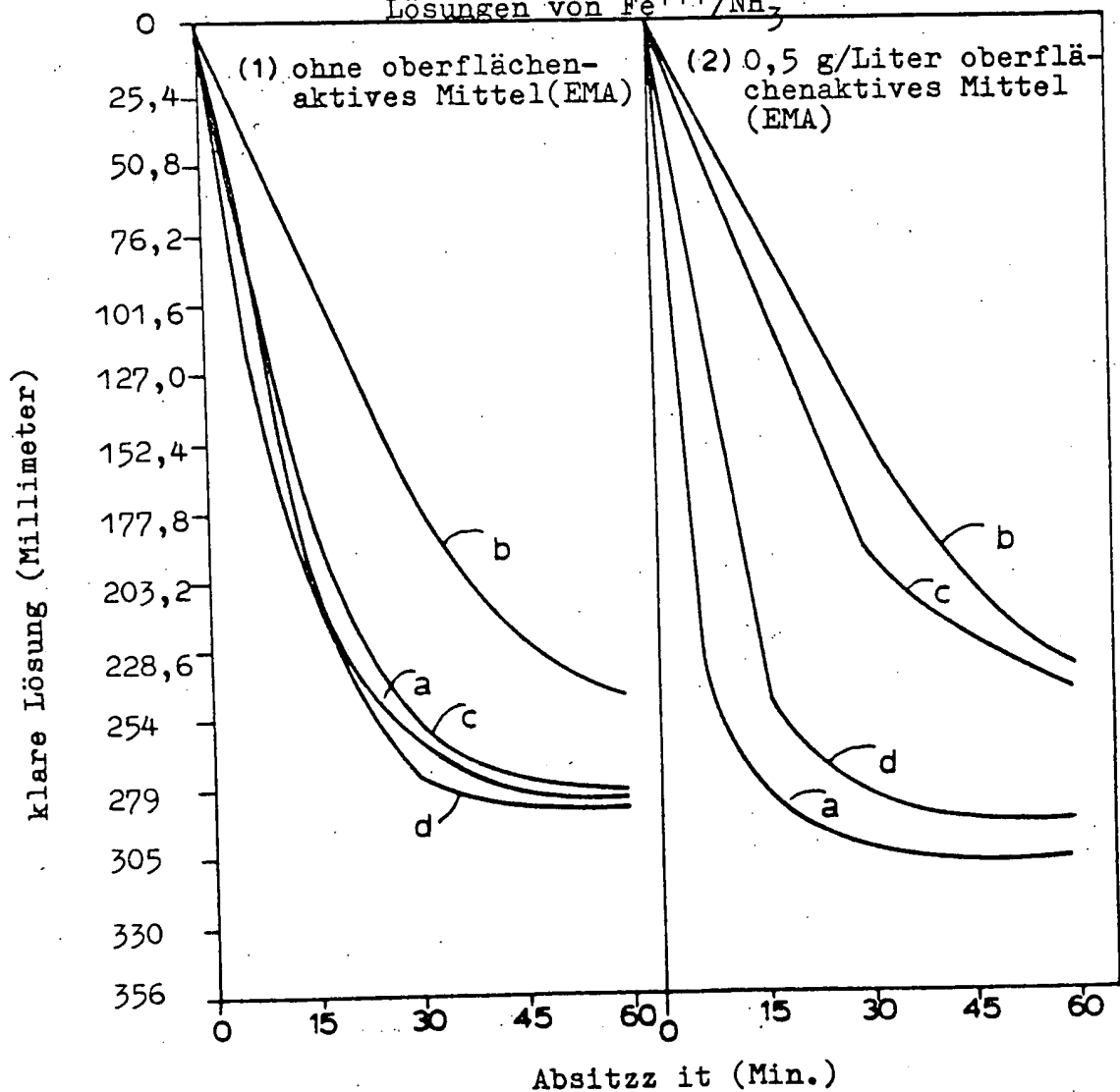


FIG. 1

709813/0760